

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-256033

(P2002-256033A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 8 F 230/08		C 0 8 F 230/08	2 H 0 2 5
212/14		212/14	4 J 0 0 2
214/00		214/00	4 J 1 0 0
216/14		216/14	
220/10		220/10	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-56536 (P2001-56536)	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成13年3月1日 (2001.3.1)	(72) 発明者	畠山 潤 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
		(72) 発明者	武田 隆信 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
		(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司 (外1名)

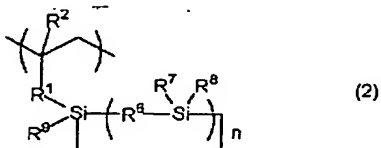
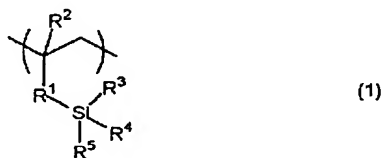
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 珪素含有高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【解決手段】 一般式 (1) 又は (2) で表される繰返し単位を含むことを特徴とする珪素含有高分子化合物。

【化1】



(式中、 R^1 はアルキレン基、 R^2 は水素原子、又はアルキル基、 R^3 、 R^4 、 R^5 はアルキル基、ハロアルキル基、アリール基、又は珪素含有基であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 の少なくとも一つが珪素含有基である。 R^6 は酸素原子、アルキレン基、又はアリーレン基である。

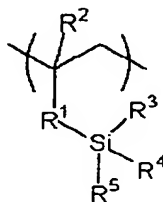
$\text{R}^7 \sim \text{R}^8$ はアルキル基、フッ素化されたアルキル基、又はアリール基である。 n は2～10の整数である。)

【効果】 本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、300nm以下の波長における感度、解像性、酸素プラズマエッチング耐性に優れている。従って、本発明の高分子化合物及びレジスト材料は、これらの特性より、特に優れた2層レジスト用の材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

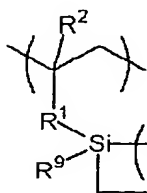
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)～(3)で表される少なくとも1種の繰り返し単位を含むことを特徴とする珪素含有高分子化合物。

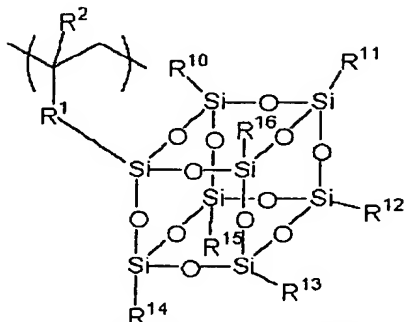
【化1】



(1)



(2)



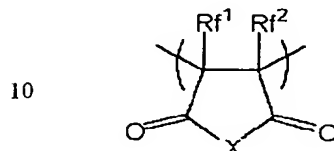
(3)

(式中、 R^1 は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、 R^2 は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、 R^3 、 R^4 、 R^5 は同一又は異種の炭素数1～20のアルキル基、ハロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシラルキレンで結合している珪素含有基であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 の少なくとも一つが珪素含有基である。 R^6 は酸素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又はアリーレン基である。 $R^7 \sim R^{16}$ は同一又は異種の炭素数1～10の直鎖状、分岐状

もしくは環状のアルキル基、フッ素化されたアルキル基、又はアリール基である。 n は2～10の整数である。)

【請求項2】 更に、一般式(4)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1記載の珪素含有高分子化合物。

【化2】



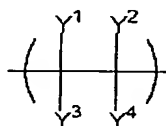
10

(4)

(式中、 X は酸素原子、硫黄原子、又は $-NR^{17}$ である。 R^{17} は水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又はアリール基であり、酸不安定基を含んでもよい。 Rf^1 、 Rf^2 は同一又は異種の水素原子、フッ素原子、又はトリフルオロメチル基である。)

【請求項3】 更に、一般式(5)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1又は2記載の珪素含有高分子化合物。

【化3】



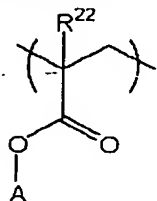
20

(5)

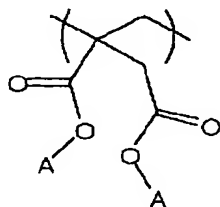
(式中、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 はそれぞれ水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、フッ素置換アルキル基、又はフッ素置換アルコキシカルボニル基を示し、同一であっても、異なってもよい。)

【請求項4】 更に、下記一般式(MAL)-1～(MAL)-5に示す酸不安定基を含む少なくとも1種の繰り返し単位を含み、これら繰り返し単位の合計が90モル%以下であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の珪素含有高分子化合物。

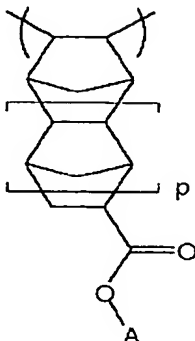
【化4】



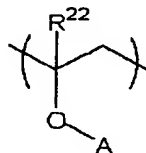
(MAL)-1



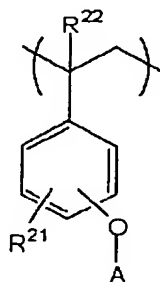
(MAL)-2



(MAL)-3



(MAL)-4



(MAL)-5

(式中、 R^{21} 、 R^{22} は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~20のハロアルキル基、又はシアノ基、Aは酸不安定基を示す。pは0又は1である。)

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれか1項記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項6】 (1) 請求項1乃至4のいずれか1項記載の高分子化合物、(2) 酸発生剤、(3) 有機溶剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト材料。

【請求項7】 更に溶解阻止剤を含有する請求項6記載のレジスト材料。

【請求項8】 更に塩基性化合物を含有する請求項6又は7記載のレジスト材料。

【請求項9】 (1) 請求項5乃至8のいずれか1項記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項10】 請求項9において、パターン形成後、酸素プラズマエッチングを含むエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

【請求項11】 請求項9において、パターン形成後、塩素又は臭素を含むハロゲンガスによるエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体素子などの製造工程における微細加工に用いられるレジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適な珪素含有高分子化合物、及び遠紫外線、KrFエキシマレーザー光(248nm)、ArFエキシマレーザー光(193nm)、F₂エキシマレーザー光(157nm)、電子線、X線などの高エネルギー線を露光光源として用いる際に好適なレジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料、並びにパターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 LSIの高集積化と高速化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。微細化が急速に進歩した背景には、投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。

【0003】 特にi線(365nm)からKrF(248nm)への短波長化は大きな変革をもたらし、0.18μmルールのデバイスの量産も可能となってきた。レジストの高解像度化、高感度化に対して、酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(特公平2-27

660号公報、特開昭63-27829号公報等に記載)は、優れた特徴を有するもので、遠紫外線リソグラフィに特に主流なレジスト材料となった。

【0004】 KrFエキシマレーザー用レジスト材料は、一般的に0.3ミクロンプロセスに使われ始め、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用、更に0.15ミクロンルールの試作も始まり0.13ミクロンルールの検討が行われており、微細化の勢いはますます加速されている。KrFからArF(193nm)への波長の短波長化は、デザインルールの微細化を0.13μm以下にすることが期待されるが、従来用いられてきたノボラックやポリビニルフェノール系の樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。透明性と、必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリルやシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討された(特開平9-73173号公報、特開平10-10739号公報、特開平9-230595号公報、WO97/33198)。更に0.10μm以下の微細化が期待できるF₂(157nm)に関しては、透明性の確保がますます困難になり、アクリルでは全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を持つものは強い吸収を持つことがわかった。ベンゼン環を持つポリマーは、波長160nm付近の透過率が若干向上するが、実用的な値にはほど遠く、単層レジストにおいて、ベンゼン環に代表される炭素炭素2重結合とカルボニル基に代表される炭素酸素2重結合を低減することが透過率確保のための必要条件であることが判明した(International Workshop Shop 157nm Lithography MIT-LL Boston, MA May 5, 1999)。透過率を向上するためにはフッ素の導入が効果的であることが示され(J. Vac. Sci. Technol. B 17(6), Nov/Dec 1999)、レジスト用に多くのフッ素含有ポリマーが提案された(J. Photopolym Sci. and Technol. Vol. 13 No. 4(2000) p657-664 and Vol. 13 No. 4(2000) p451-458)が、KrF露光におけるポリヒドロキシステレン及びその誘導体、ArF露光におけるポリ(メタ)アクリル誘導体あるいはポリシクロオレフィン誘導体の透過率には及ばない。

【0005】 一方、従来段差基板上に高アスペクト比のパターンを形成するには2層レジスト法が優れていることが知られており、更に、2層レジスト膜を一般的なアルカリ現像液で現像するためには、ヒドロキシ基やカルボキシル基等の親水基を有する高分子シリコン化合物が必要である。

【0006】 シリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料

として、安定なアルカリ可溶性シリコンポリマーであるポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンのフェノール性水酸基の一部を t -Boc基で保護したものをベース樹脂として使用し、これと酸発生剤とを組み合わせたKrF用シリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料が提案された(特開平7-118651号公報、SPIE vol. 1925 (1993) p377等)。ArF用としては、シクロヘキシルカルボン酸を酸不安定基で置換したタイプのシルセスキオキサンをベースにしたポジ型レジストが提案されている(特開平10-324748号公報、特開平11-302382号公報、SPIE vol. 3333-07 (1998) p62)。また、珪素含有アクリルモノマーを用いたシリコン含有ポリマーも提案されている(特開平9-110938号公報、J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 9 No. 3 (1996) p435-446)。

【0007】アクリルペンダント型の珪素含有ポリマーの欠点として、酸素プラズマにおけるドライエッチング耐性がシルセスキオキサン系ポリマーに比べて弱いということが挙げられる。これは珪素含有率が低いことと、ポリマー主骨格の違いが理由として上げられる。また、シロキサンペンダント型は、現像液をはじき易く、現像液の濡れ性が悪いという欠点もある。そこで、トリシランあるいはテトラシランペンダント型で、珪素含有率を高め、更に珪素含有基に酸脱離性を持たせた繰り返し単位を含むポリマーの提案がなされている(SPIE vol. 3678 p214, p241, p562)。しかしながら、200nm以下の波長においては、ジシラン以上のシラン化合物は、強い吸収があるため、導入率を多くすると透過率が低下するといった欠点がある。また、酸不安定基珪素を含有させるといった試みも上記以外にもなされているが(SPIE vol. 3678 p420)、酸脱離性能が低い、環境安定性が低く、T-トッププロファイルになり易いなどの欠点があった。

【0008】それに対して、本出願人は環状炭化水素基に珪素を導入した酸不安定基を提案した(特願平11-342380号)。このものは、酸脱離性に優れ、T-トッププロファイルの発生などを防止できるという長所をもっている。更に一つの環状炭化水素基内に珪素を2個以上導入してドライエッチング耐性を高めることが可能である。また、珪素原子間に炭素原子を存在させ、ジシラン結合を発生させずに、ArFでの透過率を低下させる心配がないという特徴も併せ持つ。

【0009】しかしながら、アクリルペンダント型珪素含有ポリマーのもう一つの欠点として、ガラス転移点(T_g)が低いということが挙げられる。化学増幅型レジストは露光後の加熱(PEB)により、酸不安定基の脱離反応を起こすため、少なくとも加熱温度以上のT_g

が必要である。一般的なPEB温度は80~150℃であり、150℃程度のT_gが必要とされる。T_g以上の温度でPEBを行うと、熱フローしたポリマーの中を酸が拡散し、現像後のパターン寸法の制御ができなくなる。

【0010】更に、アクリルペンダント型珪素含有ポリマーの欠点として、測長SEMで観察したときに、測定中にライン寸法が細くなることが挙げられる。これは、電子ビームの照射によりエステル基が切断され、エステルの先が揮発してしまうためである。また、F₂エキシマレーザー照射により、レジスト膜厚が減少することも挙げられる。これもVUVレーザーの照射によりエステル基の切断が起こり、体積収縮が起こるのである。VUVレーザーの照射により、エステルにシリコンをペンダントしたポリマーからは、シリコン化合物が揮発してくる可能性がある。シリコン化合物は、投影レンズの表面に堆積され、透過率の低下につながる。特にシリコン化合物の堆積物は、炭化水素系の堆積物に比べて除去が困難であると報告されている。

【0011】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、高感度、高解像度を有し、特に高アスペクト比のパターンを形成するのに適した2層レジスト法の材料として好適に使用できるのみならず、耐熱性に優れたパターンを形成することができるレジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規珪素含有高分子化合物及び該化合物をベースポリマーとして含有するレジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料並びにパターン形成方法を提供することを目的とする。

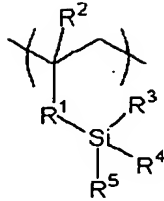
【0012】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため、種々検討した結果、従来アリルシランは単独でラジカル重合せず、ノルボルネンやアクリルとの共重合も不可能であったが、無水マレイン酸、マレイミド誘導体、テトラフルオロエチレン等に代表される電子密度の低い不飽和結合を有する化合物とアリルシランとが重合可能であることを見出した。更にアリルシランを、珪素を2つ以上含む不飽和基含有シリコンモノマーにすることによって酸素エッチング耐性を高めることができると考え、シリコンを環状あるいは箱形にすることによって更に酸素エッチング耐性を高めることを知見し、本発明をなすに至った。

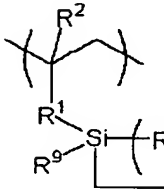
【0013】即ち、本発明は下記の高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項1：一般式(1)~(3)で表される少なくとも1種の繰り返し単位を含むことを特徴とする珪素含有高分子化合物。

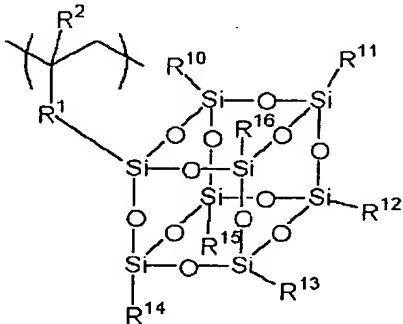
【化5】



(1)

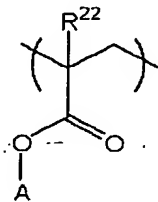


(2)

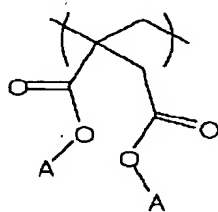


(3)

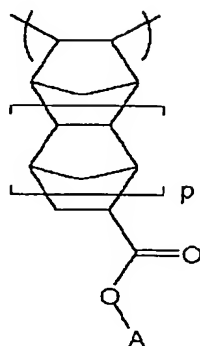
(式中、 R^1 は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、 R^2 は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、 R^3 、 R^4 、 R^5 は同一又は異種の炭素数1～20のアルキル基、ハロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシラルキレンで結合している珪素含有基であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 の少なくとも一つが珪素含有基である。 R^6 は酸素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又はアリーレン基である。 $R^7 \sim R^{16}$ は同一又は異種の炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、フッ素化されたアルキル基、又はアリール基である。 n は2～10の整数である。)



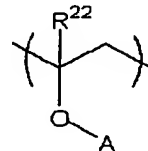
(MAL)-1



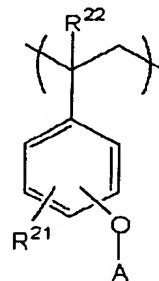
(MAL)-2



(MAL)-3



(MAL)-4

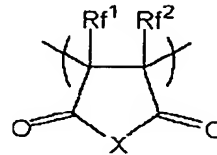


(MAL)-5

(式中、 R^{21} 、 R^{22} は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～

請求項2：更に、一般式(4)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1記載の珪素含有高分子化合物。

【化6】



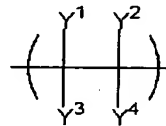
(4)

10 (式中、 X は酸素原子、硫黄原子、又は $-NR^{17}$ である。 R^{17} は水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又はアリール基であり、酸不安定基を含んでもよい。 Rf^1 、 Rf^2 は同一又は異種の水素原子、フッ素原子、又はトリフルオロメチル基である。)

請求項3：更に、一般式(5)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1又は2記載の珪素含有高分子化合物。

【化7】

20



(5)

(式中、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 はそれぞれ水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、フッ素置換アルキル基、又はフッ素置換アルコキシカルボニル基を示し、同一であっても、異なってもよい。)

30 請求項4：更に、下記一般式(MAL)-1～(MAL)-5に示す酸不安定基を含む少なくとも1種の繰り返し単位を含み、これら繰り返し単位の合計が9.0モル%以下であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の珪素含有高分子化合物。

【化8】

(式中、 R^{21} 、 R^{22} は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～50のハロアルキル基、又はシアノ基、 A は酸不安定基を示す。 p は0又は1である。)

請求項5：請求項1乃至4のいずれか1項記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

請求項6：

(1) 請求項1乃至4のいずれか1項記載の高分子化合物、(2) 酸発生剤、(3) 有機溶剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト材料。

請求項7：更に溶解阻止剤を含有する請求項6記載のレジスト材料。

請求項8：更に塩基性化合物を含有する請求項6又は7記載のレジスト材料。

請求項9：

(1) 請求項5乃至8のいずれか1項記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトリソマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

請求項10：請求項9において、パターン形成後、酸素プラズマエッチングを含むエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

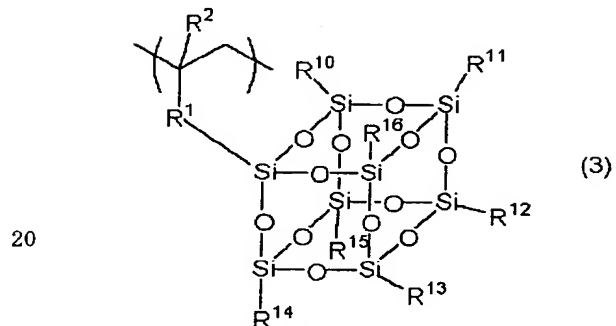
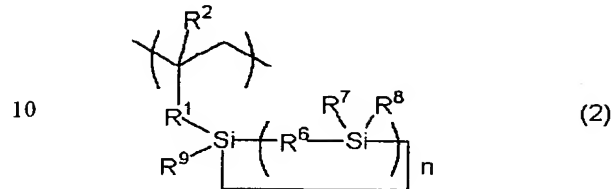
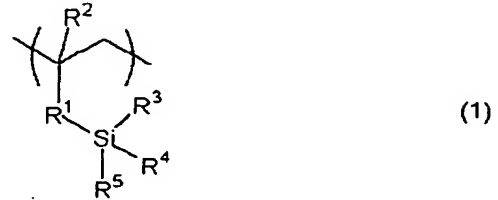
請求項11：請求項9において、パターン形成後、塩素又は臭素を含むハロゲンガスによるエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

【0014】以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の珪素含有高分子化合物は、下記一般式(1)～(3)で表されるいずれかの1種又は2種以上の繰り返し単位を含むものである。

【0015】

【化9】



(式中、 R^1 は炭素数1～10、特に1～4の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、 R^2 は水素原子、又は炭素数1～10、特に1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、 R^3 、 R^4 、 R^5 は同一又は異種の炭素数1～20、特に1～10のアルキル基、ハロアルキル基、炭素数6～20、特に6～10のアリール基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシリルアルキレンで結合している珪素含有基であり、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} の少なくとも一つが珪素含有基である。 R^{17} は酸素原子、炭素数1～10、特に1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又はアリーレン基である。 $R^{18} \sim R^{20}$ は同一又は異種の炭素数1～10、特に1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、フッ素化されたアルキル基、又は炭素数6～20、特に6～10のアリール基である。 n は2～10、特に3～8の整数である。)

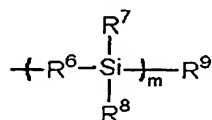
【0016】ここで、上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等が挙げられる。ハロアルキル基としては、これらアルキル基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子で置換したものが挙げられ、フッ素化されたアルキル基としては、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘptaフルオロプロピル基等が挙げられる。また、アリール基としては、フェニ

ル基、キシリル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。アルキレン基、アリーレン基としては、上記アルキル基、アリール基の炭素原子に結合した水素原子が1個脱離したものが挙げられる。

【0017】更に、式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシルアルキレン結合している珪素含有基としては、下記のものが挙げられる。

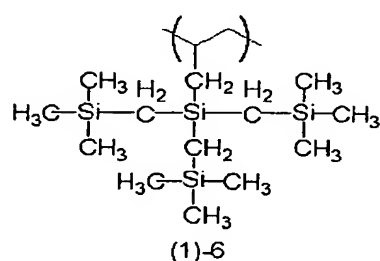
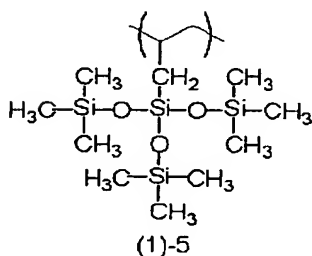
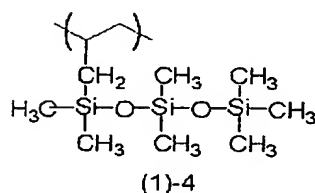
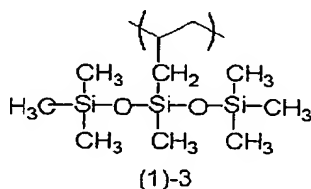
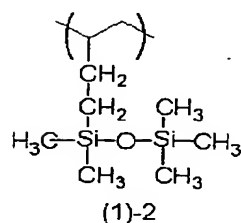
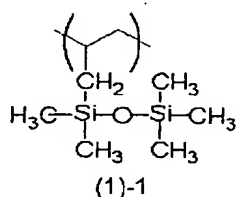
【0018】

【化10】



10

*



【0021】また、一般式(2)、(3)で示される珪素含有繰り返し単位を例示すると、(2)-1～(2)-4、(3)-1に示すものを挙げることができる。

【0022】

【化12】

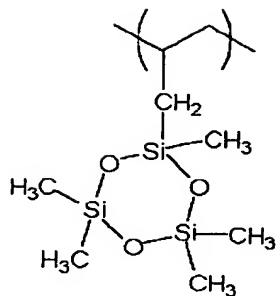
* (式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ は上記と同様の意味を示し、 m は1～10、特に1～6の整数である。)

【0019】ここで、一般式(1)で示される珪素含有繰り返し単位を例示すると、(1)-1～(1)-6に示すものを挙げることができる。

【0020】

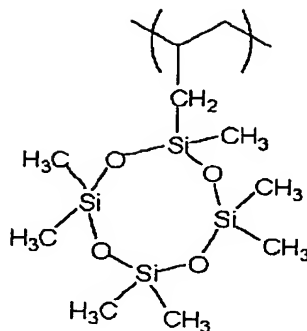
【化11】

13

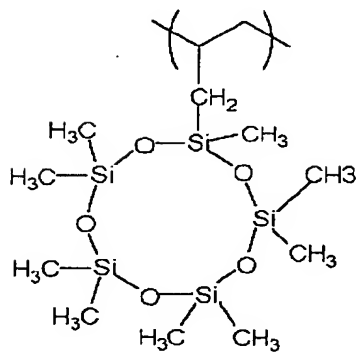


(2)-1

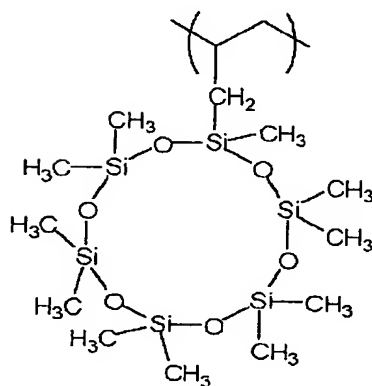
14



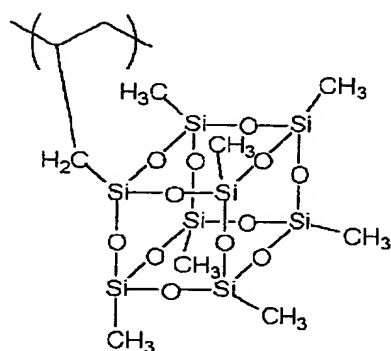
(2)-2



(2)-3



(2)-4

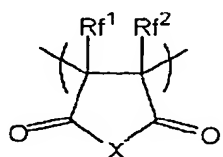


(3)-1

【0023】本発明の珪素含有高分子化合物は、上記繰
返し単位に加えて、下記一般式(4)で示される繰り 40
返し単位を含むことができる。

【0024】

【化13】



(4)

(式中、Xは酸素原子、硫黄原子、又は-NR¹⁷-で
ある。R¹⁷は水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1~1 50

0、特に1~6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキ
ル基、又は炭素数6~20、特に6~10のアリール基
であり、酸不安定基を含んでもよい。R^{f1}、R^{f2}
は同一又は異種の水素原子、フッ素原子、又はトリフ
ルオロメチル基である。)

【0025】ここで、アルキル基、アリール基として
は、上述したものを例示でき、酸不安定基については後
述する。

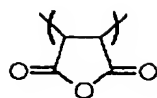
【0026】この式(4)の繰返し単位としては、下
記式(4)-1~(4)-11に示すものを挙げるこ
とができる。

【0027】

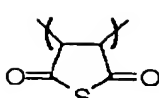
15

16

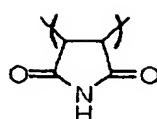
【化14】



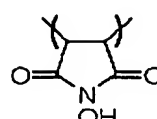
(4)-1



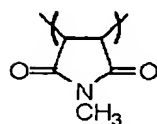
(4)-2



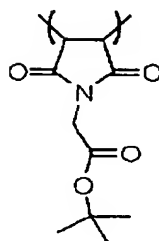
(4)-3



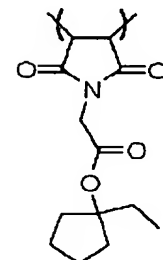
(4)-4



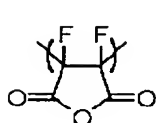
(4)-5



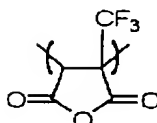
(4)-6



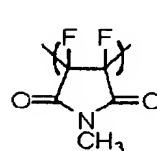
(4)-7



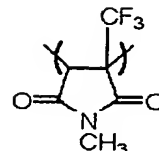
(4)-8



(4)-9



(4)-10

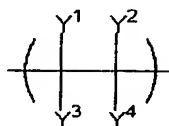


(4)-11

【0028】本発明の珪素含有高分子化合物は、更に下記一般式(5)で示される繰り返し単位を含むこともできる。

【0029】

【化15】



(5)

(式中、Y¹、Y²、Y³、Y⁴はそれぞれ水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、フッ素置換アルキル基、又はフッ素置*

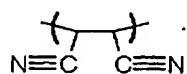
*換アルコキシカルボニル基を示し、同一であっても、異なってもよい。)

【0030】この場合、フッ素置換アルキル基としては、炭素数1~10、特に1~6のものが好ましく、上に例示したものを挙げる事ができる。また、アルコキシカルボニル基としては、炭素数2~20、特に2~10のものを挙げる事ができ、tert-ブトキシカルボニル基等が挙げられる。

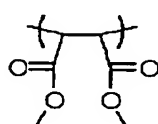
【0031】一般式(5)の繰り返し単位としては、下記式(5)-1~(5)-8で示されるものを挙げる事ができる。

【0032】

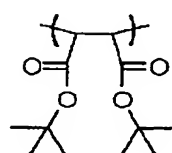
【化16】



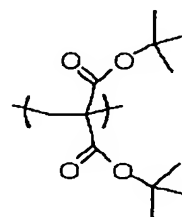
(5)-1



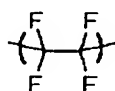
(5)-2



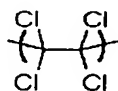
(5)-3



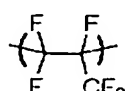
(5)-4



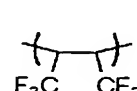
(5)-5



(5)-6



(5)-7

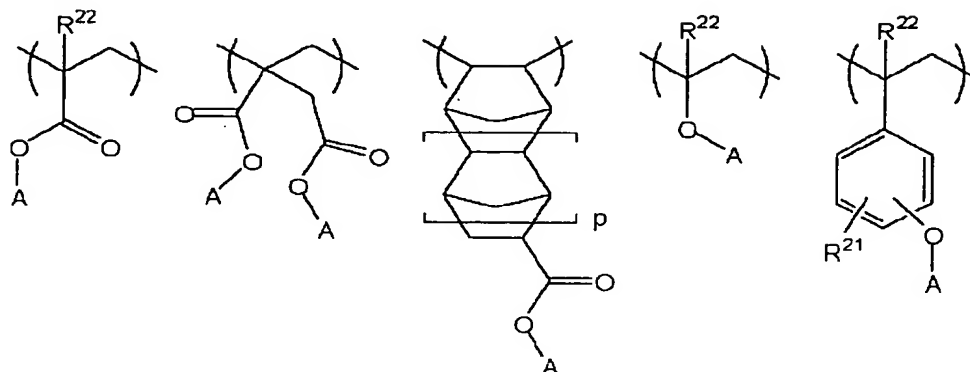


(5)-8

【0033】更に、本発明の高分子化合物は、下記一般式 (MAL) - 1 ~ (MAL) - 5 で示される繰り返し単位を含んでもよい。

* 【0034】

【化17】



(MAL)-1

(MAL)-2

(MAL)-3

(MAL)-4

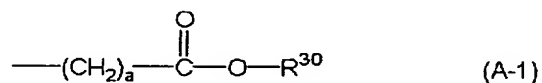
(MAL)-5

(式中、 R^{21} 、 R^{22} は水素原子、炭素数1~20、特に1~10のアルキル基、炭素数6~20、特に6~10のアリール基、炭素数1~20、特に1~10のハロアルキル基、又はシアノ基、Aは酸不安定基を示す。pは0又は1である。)

【0035】ここで、アルキル基、アリール基、ハロアルキル基としては、上述したものを挙げることができる。また、式(4)及び式(MAL) - 1 ~ (MAL) - 5における酸不安定基としては種々選定されるが、特に下記式(A-1)、(A-2)で示される基、下記式(A-3)で示される炭素数4~40の三級アルキル基、炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等であることが好ましい。

【0036】

【化18】



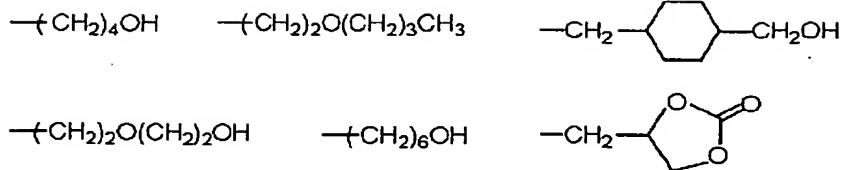
【0037】式(A-1)において、 R^{30} は炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル

基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記一般式(A-3)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサシ-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキサラン-5-イル基等が挙げられる。aは0~6の整数である。

【0038】式(A-2)において、 R^{31} 、 R^{32} は水素原子又は炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等を例示できる。 R^{33} は炭素数1~18、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができる。具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0039】

【化19】



【0040】 R^{31} と R^{32} 、 R^{31} と R^{33} 、 R^{32} と R^{33} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

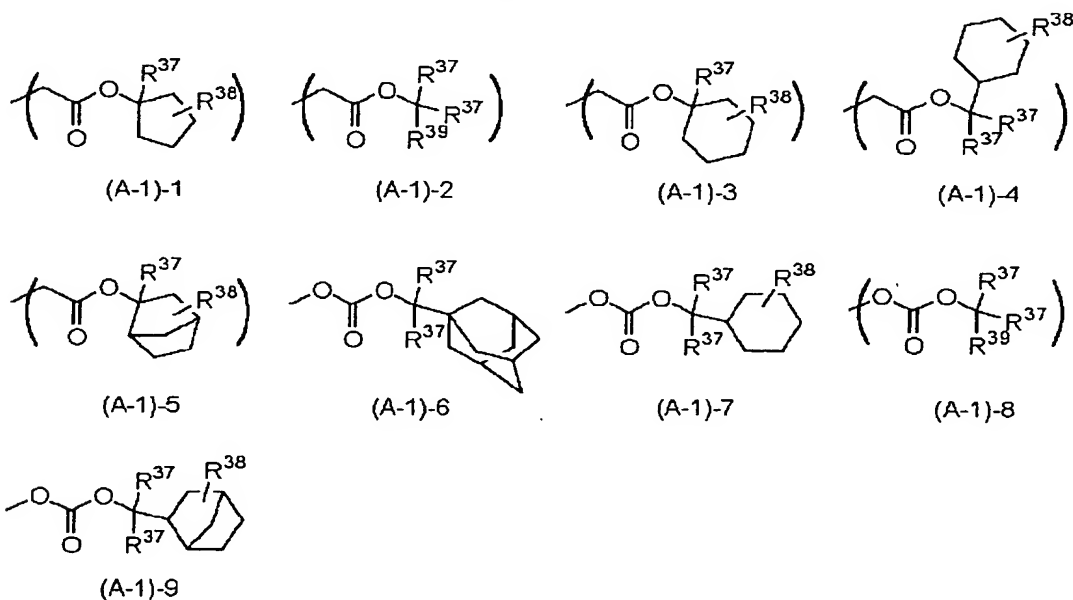
【0041】上記式(A-1)の酸不安定基としては、具体的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エ

*チルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0042】更に、下記式(A-1)-1～(A-1)-9で示される置換基を挙げることもできる。

【0043】

【化20】



【0044】ここで、 R^{37} は互いに同一又は異種の炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基、 R^{38} は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。

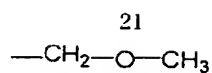
【0045】また、 R^{39} は互いに同一又は異種の炭素数2～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル

基、又は炭素数6～20のアリール基である。

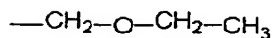
【0046】上記式(A-2)で示される酸不安定基のうち、直鎖状又は分岐状のものとしては、下記式(A-2)-1～(A-2)-23のものを例示することができる。

【0047】

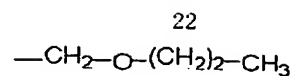
【化21】



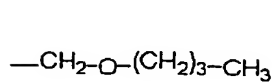
(A-2)-1



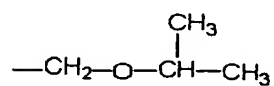
(A-2)-2



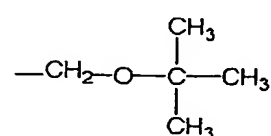
(A-2)-3



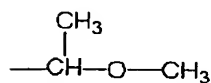
(A-2)-4



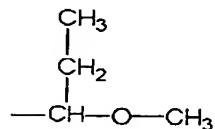
(A-2)-5



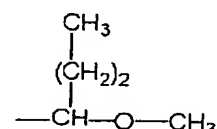
(A-2)-6



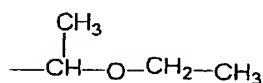
(A-2)-7



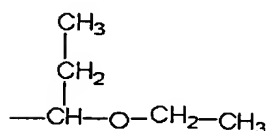
(A-2)-8



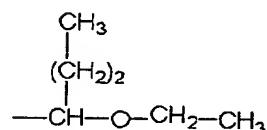
(A-2)-9



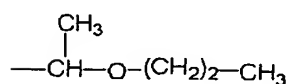
(A-2)-10



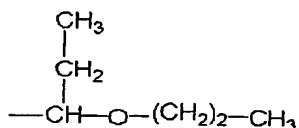
(A-2)-11



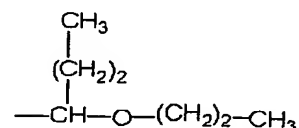
(A-2)-12



(A-2)-13



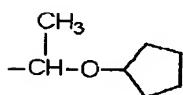
(A-2)-14



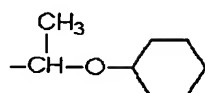
(A-2)-15

【0048】

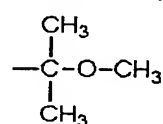
* * 【化22】



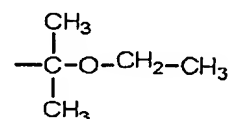
(A-2)-16



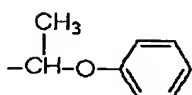
(A-2)-17



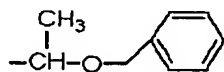
(A-2)-18



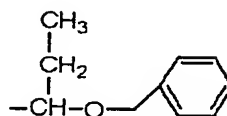
(A-2)-19



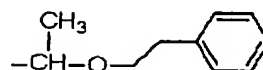
(A-2)-20



(A-2)-21



(A-2)-22



(A-2)-23

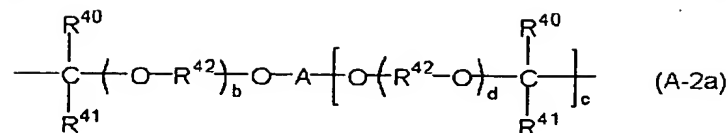
【0049】上記式(A-2)で示される酸不安定基のうち、環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が挙げられる。

【0050】また、一般式(A-2a)あるいは(A-2b)で表される酸不安定基によってベース樹脂が分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

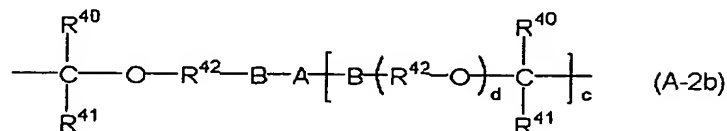
【0051】

【化23】

23



24



【0052】式中、 R^{40} 、 R^{41} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^{40} と R^{41} は結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{40} 、 R^{41} は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{42} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 b 、 d は0又は1～10、好ましくは0又は1～5の整数、 c は1～7の整数である。 A は、 $(c+1)$ 価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。 B は $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHC}$

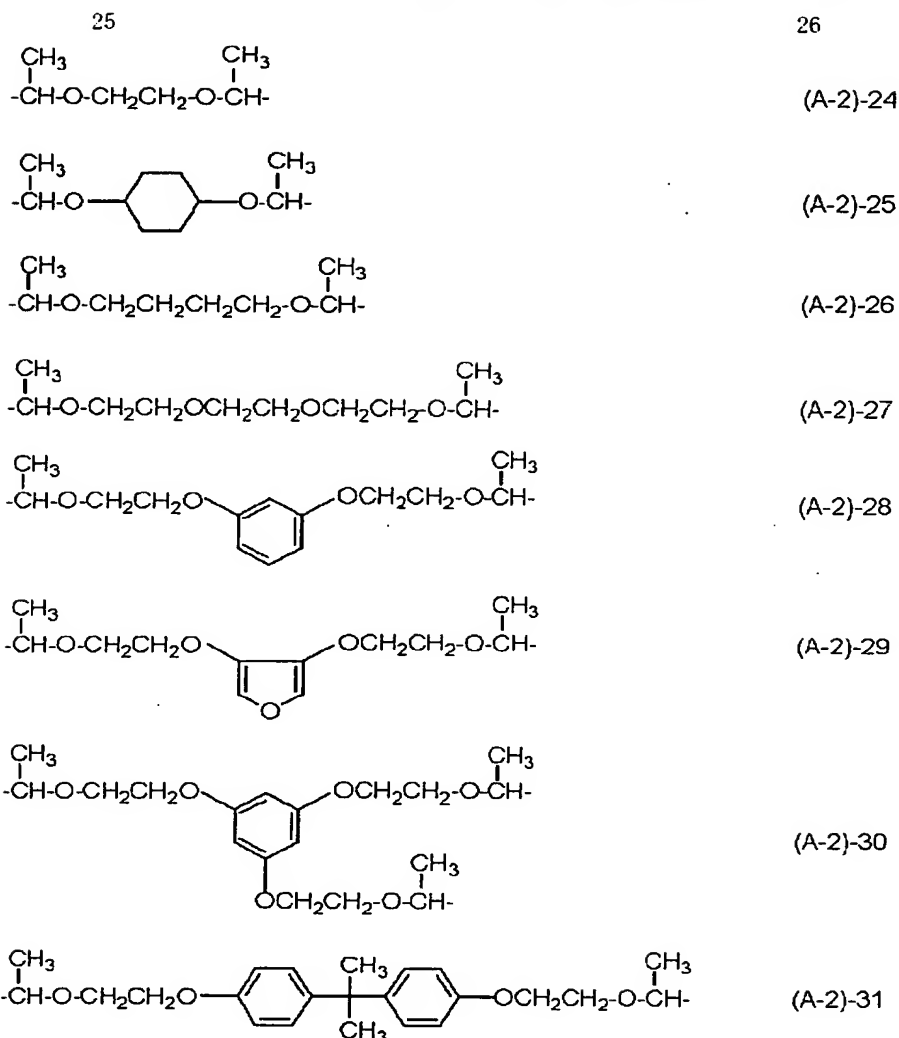
10 $\text{ONH}-$ を示す。

【0053】この場合、好ましくは、 A は2～4価の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基であり、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。また、 c は好ましくは1～3の整数である。

20 【0054】一般式(A-2a)、(A-2b)で示される架橋型アセタール基は、具体的には下記式(A-2)-24～(A-2)-31のものが挙げられる。

【0055】

【化24】



【0056】次に、式(A-3)において R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 R^{34} と R^{35} 、 R^{34} と R^{36} 、 R^{35} と R^{36} とは互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に、炭素数3~20の環を形成してもよい。

【0057】式(A-3)に示される三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、

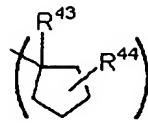
30 1-エチルノルボルニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

【0058】また、三級アルキル基としては、下記に示す式(A-3)-1~(A-3)-18を具体的に挙げることができる。

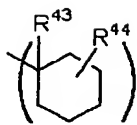
【0059】

【化25】

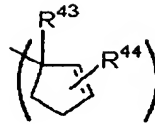
27



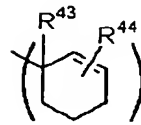
(A-3)-1



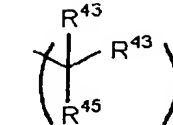
(A-3)-2



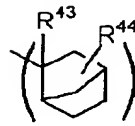
(A-3)-3



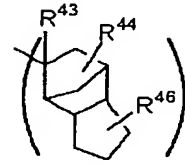
(A-3)-4



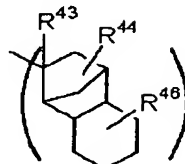
(A-3)-5



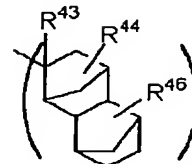
(A-3)-6



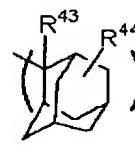
(A-3)-7



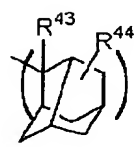
(A-3)-8



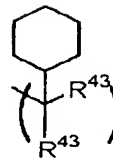
(A-3)-9



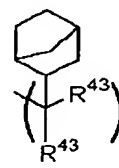
(A-3)-10



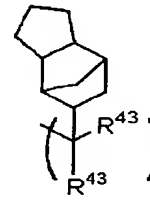
(A-3)-11



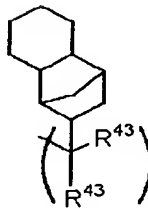
(A-3)-12



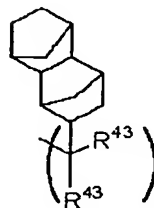
(A-3)-13



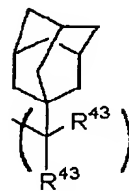
(A-3)-14



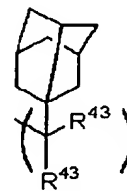
(A-3)-15



(A-3)-16



(A-3)-17



(A-3)-18

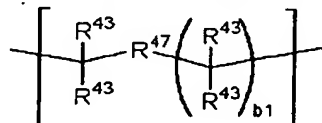
【0060】式(A-3)-1~(A-3)-18中、 R^{43} は同一又は異種の炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6~20のフェニル基等のアリール基を示す。 R^{44} 、 R^{46} は水素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{45} は炭素数6~20のフェニル基等のアリール基を示す。

【0061】更に下記式(A-3)-19、(A-3)-20に示すように、2価以上のアルキレン基、アリー*40

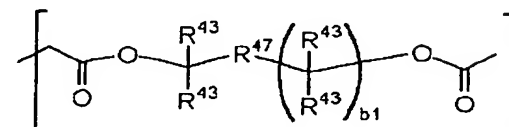
*レン基である R^{47} を含んで、ポリマーの分子内あるいは分子間が架橋されていてもよい。式(A-3)-19、(A-3)-20中、 R^{43} は前述と同様、 R^{47} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又はフェニレン基等のアリーレン基を示し、酸素原子や硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい。 b_1 は1~3の整数である。

【0062】

【化26】



(A-3)-19

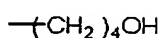


(A-3)-20

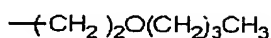
【0063】更に、式(A-3)中の R^{34} 、 R^{36} 、50 R^{35} は酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を有してい

てもよく、具体的には下記式(A)-1~(A)-7に示すものを挙げることができる。

【0064】式(A-1)、(A-2)、(A-3)中の R^{00} 、 R^{03} 、 R^{06} は、フェニル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基、p-メトキシフェニル基等のアルコキシ置換フェニル基等の非置換又は置換アリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等や、これらの基に酸素原子を有する、あるいは炭*



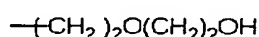
(A)-1



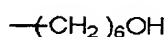
(A)-2



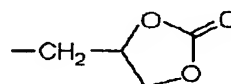
(A)-3



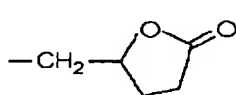
(A)-4



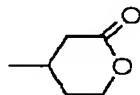
(A)-5



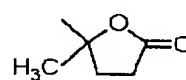
(A)-6



(A)-7



(A)-8



(A)-9

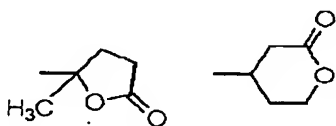
【0066】また、酸不安定基として用いられる各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基等が挙げられる。

【0067】炭素数4~20のオキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基、下記式で示される基が挙げられる。

30

【0068】

【化28】

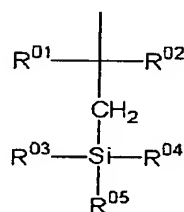


【0069】また、酸不安定基として、次に示す珪素含有酸不安定基を用いることができる。

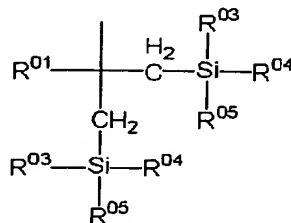
【0070】

【化29】

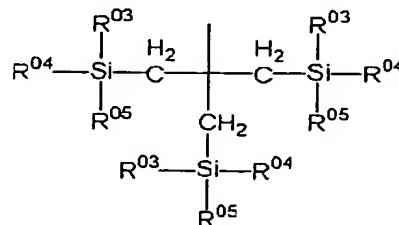
40



(A-4)



(A-5)

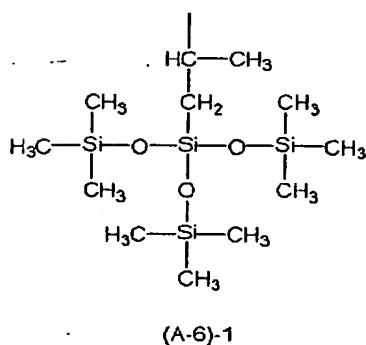
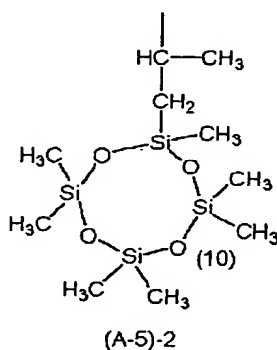
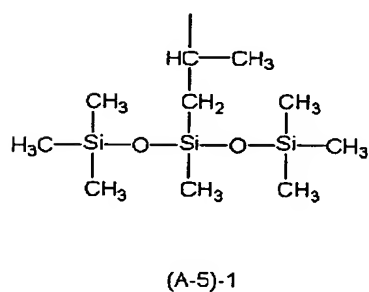
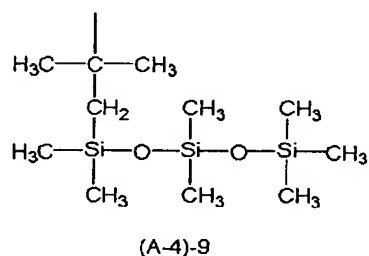
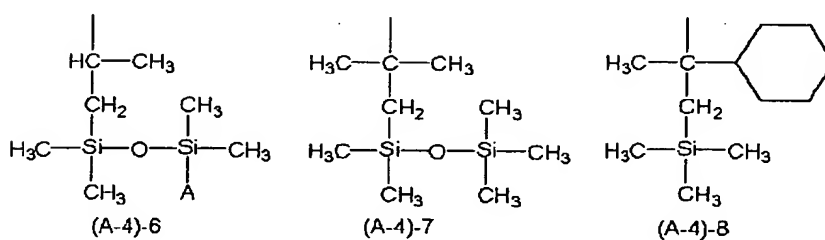
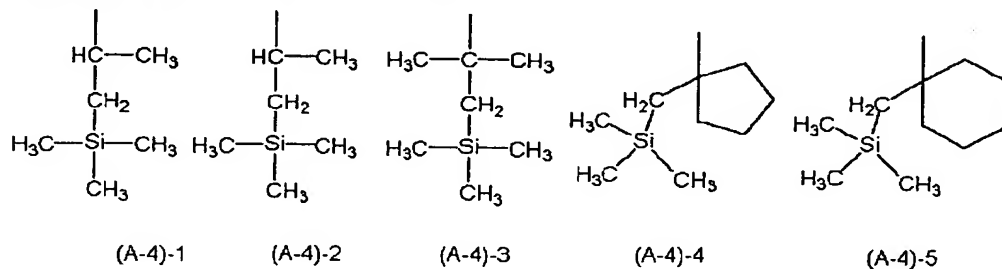


(A-6)

【0071】ここで、 R^{01} 、 R^{02} は水素原子、又は炭素数1~20のアルキル基、 R^{03} 、 R^{04} 、 R^{05} は同一又は異種の炭素数1~20のアルキル基、ハロアルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合、もしくはシロエチレン結合で

結合している珪素含有基である。R^{○1}とR^{○2}は結合して環を形成してもよい。なお、これらの基の具体例としては、先に例示したものが挙げられる。

【0072】上記式(A-4)、(A-5)、(A-6)としては、具体的に下記式(A-4)-1~(A-*

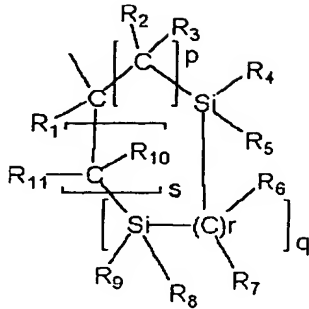


【0074】また、一般式(A-7)あるいは(A-508)で表される環状の珪素含有酸不安定基を用いること

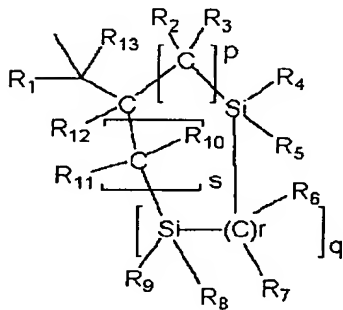
もできる。

【0075】

【化31】



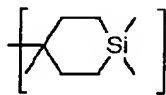
(A-7)



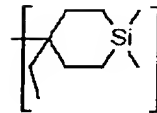
(A-8)

20

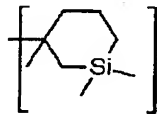
*



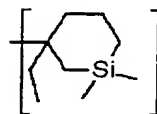
(A-7)-1



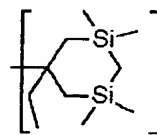
(A-7)-2



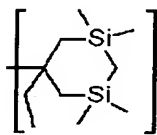
(A-7)-3



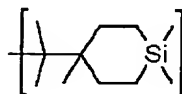
(A-7)-4



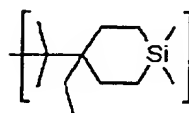
(A-7)-5



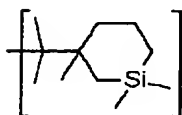
(A-7)-6



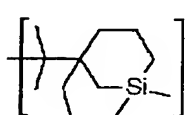
(A-8)-1



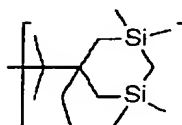
(A-8)-2



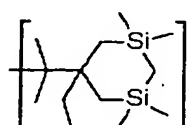
(A-8)-3



(A-8)-4



(A-8)-5



(A-8)-6

*【0076】ここで、 R_1 、 R_{13} は炭素数1～20の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基、 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基、 R_4 、 R_5 、 R_8 、 R_9 は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基、フッ素化した炭素数1～20のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基、 p 、 q 、 r 、 s は0～10の整数、 $1 \leq p + q + s \leq 20$ である。

10 【0077】上記式(A-7)、(A-8)としては、具体的に下記式(A-7)-1～(A-7)-6、(A-8)-1～(A-8)-6に示すものを挙げることができる。

【0078】

【化32】

【0079】本発明の高分子化合物は、式(1)～(3)の珪素含有単位を U^1 、式(4)の単位を U^2 、式(5)の単位を U^3 、式(MAL)-1～(MAL)-5の単位を U^4 とした場合、 $-U^1_a-U^2_b-U^3_c-U^4_d-$ で表すことができる。

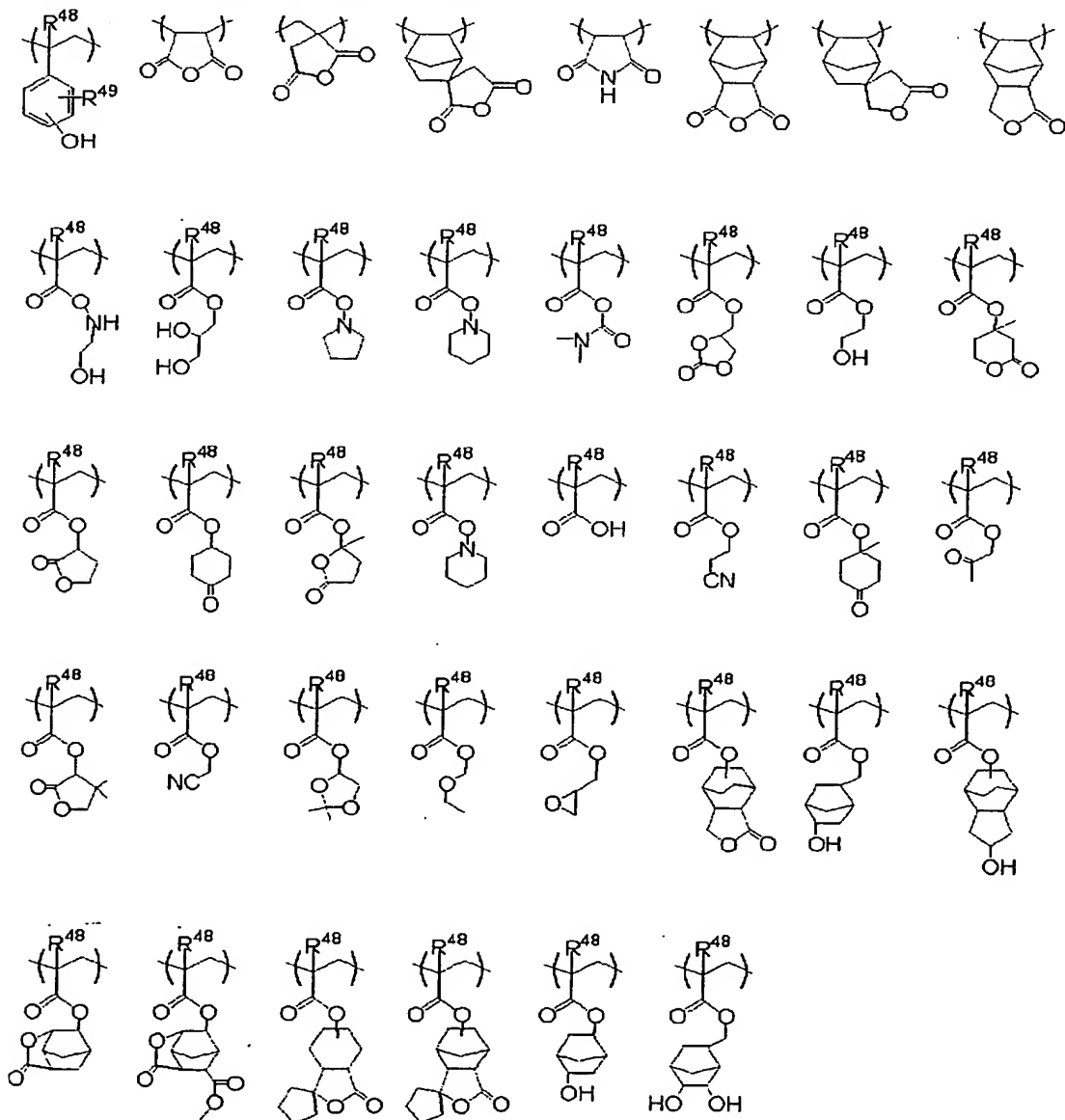
【0080】この場合、 a 、 b 、 c 、 d は、 $0 < a / (a + b + c + d) \leq 0.9$ 、特に $0.05 \leq a / (a + b + c + d) \leq 0.8$ 、 $0 \leq b / (a + b + c + d) \leq 0.8$ 、 $0 \leq c / (a + b + c + d) \leq 0.8$ 、 $0.10 \leq (b + c) / (a + b + c + d) \leq 0.8$ 、特に $0.3 \leq (b + c) / (a + b + c + d) \leq 0.7$ 、 $0 \leq d / (a + b + c + d) \leq 0.9$ 、特に $0.2 \leq d / *$

* $(a + b + c + d) \leq 0.8$ であることが好ましい。なお、このとき $a + b + c + d = 1$ とすることができる。

【0081】本発明珪素含有高分子化合物は、必要に応じ、上記単位に加え、密着性を向上させるための置換基を含むモノマーを更に加えて重合させることができる。密着性向上のためのモノマーとは、無水物、エステル(ラクトン)、カーボネート、アルコール、アミド、ケトンなどの親水性置換基を含むものであり、このモノマーを用いて得られる例えば下記の単位を含むことができ

【0082】

【化33】

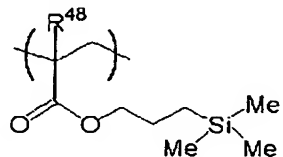


【0083】ここで、 R^{48} は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は $C \equiv C \equiv C \equiv R^{49}$ を示す。 R^{49} は水素原子、又は炭素

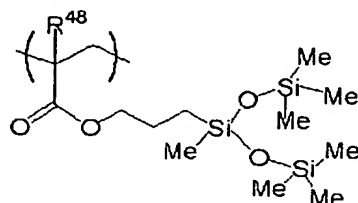
数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。 R^{50} は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。

37

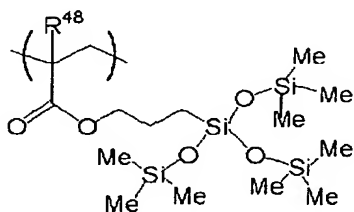
【0084】本発明の高分子化合物は、更に珪素含有率を上げて酸素プラズマに対するエッチング耐性を向上させる目的で下記式 (Si-1) ~ (Si-5) で示され*



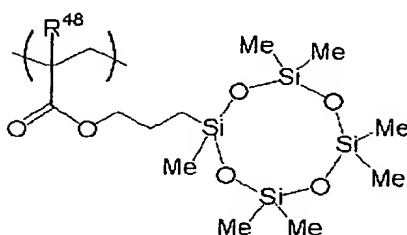
(Si-1)



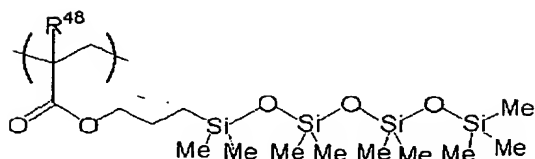
(Si-2)



(Si-3)



(Si-4)



(Si-5)

ここで、 R^{48} は前記定義と同じである。また、Meはメチル基を示す。

【0086】なお、本発明の高分子化合物の重量平均分子量は、2,000~1,000,000、好ましくは3,000~100,000、より好ましくは4,000~50,000の範囲である。

【0087】上記高分子化合物を製造する場合、一般的には上記単位を与えるモノマー類と溶媒を混合し、触媒を添加して、場合によっては加熱あるいは冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤（あるいは触媒）の種類、開始の方法（光、熱、放射線、プラズマなど）、重合条件（温度、圧力、濃度、溶媒、添加物）などによっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、AIBNなどのラジカルによって重合が開始されるラジカル共重合、アルキルリチウムなどの触媒を用いたイオン重合（アニオン重合）などが一般的である。これらの重合は、その常法に従って行うことができる。

【0088】本発明の高分子化合物は、レジスト材料、特に化学増幅レジスト材料、とりわけ化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適に用いられる。この場合、本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料は、(A) 上記高分子化合物からなるベース樹脂、(B) 酸発生剤、(C) 有機溶剤を含み、更に好ましくは (D) 溶解阻止剤、(E) 塩基性化合物を含むものとする。こ

38

*る繰り返し単位を導入することもできる。

【0085】

【化34】

きる。

【0089】ここで、本発明のレジスト材料で使用される酸発生剤としては、下記一般式 (6) のオニウム塩、式 (7) のジアゾメタン誘導体、式 (8) のグリオキシム誘導体、 β -ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドールスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0090】 $(R^{51})_c M^+ K^-$ (6)

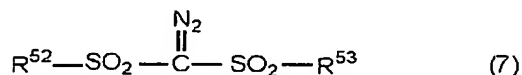
(但し、 R^{51} は同一でも異なっていてもよい炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表し、 M^+ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 K^- は非求核性対向イオンを表し、 c は2又は3である。)

【0091】 R^{51} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキシシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、 p -メトキシフェニル基、 m -メトキシフェニル基、 o -メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、 p -tert-ブトキシフェニル基、 m -tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニ

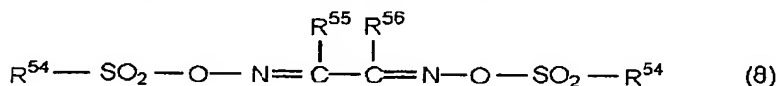
ル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。K⁺の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0092】

【化35】



(但し、R⁵²、R⁵³は同一でも異なってもよい炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラ*



(但し、R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。また、R⁵⁵、R⁵⁶は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、R⁵⁵、R⁵⁶はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

【0095】R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、R⁵²、R⁵³で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R⁵⁵、R⁵⁶のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0096】具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリ

*ルキル基を表す。)

【0093】R⁵²、R⁵³のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0094】

【化36】

ス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメ

タン、ビス (sec-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-アミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソアミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-アミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1- (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1- (tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1- (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス- α - (p-トルエンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (p-トルエンスルホニル) - α -ジフェニルグリオキシム、ビス- α - (p-トルエンスルホニル) - α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス- α - (p-トルエンスルホニル) -2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス- α - (p-トルエンスルホニル) -2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス- α - (n-ブタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (n-ブタンスルホニル) - α -ジフェニルグリオキシム、ビス- α - (n-ブタンスルホニル) - α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス- α - (n-ブタンスルホニル) -2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス- α - (n-ブタンスルホニル) -2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス- α - (メタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (トリフルオロメタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (tert-ブタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (パーフルオロオクタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (シクロヘキサンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (ベンゼンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (p-フルオロベンゼンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (p-tert-ブチルベンゼンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (キシレンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (カンファースルホニル) - α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2- (p-トルエンスルホニル) プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2- (p-トルエンスルホニル) プロパン等の β -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1, 2, 3-

トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (p-トルエンスルホニルオキシ) ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イル-トリフレート、フタルイミド-イル-トリシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-トリフレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-トリシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-n-ブチルスルホネート等のイミド-イル-スルホネート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス- α - (p-トルエンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (n-ブタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ナフトキノンジアドスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせることで用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0097】酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂100部 (重量部、以下同じ) に対して0.2~50部、特に0.5~40部とすることが好ましく、0.2部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、50部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【0098】本発明のレジスト材料で使用される有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解阻止剤等が溶解可能な有機溶媒であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メ

トキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0099】本発明のレジスト材料で使用される溶解阻止剤としては、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量3,000以下の化合物、特に2,500以下の低分子量フェノールあるいはカルボン酸誘導体の一部あるいは全部を酸に不安定な置換基で置換した化合物を挙げることができる。酸不安定基は(A-1)～(A-8)と同様なものを用いることができる。

【0100】分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、4,4'-[1-メチルエチリデン]ビスフェノール、[1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオール] 2,2'-メチレンビス[4-メチルフェノール]、4,4'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4'-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン、3,3'-ジフルオロ[(1,1'-ビフェニル) 4,4'-ジオール]、3,3',5,5'-テトラフルオロ[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4,4'-メチレンビス[2-フルオロフェノール]、2,2'-メチレンビス[4-フルオロフェノール]、4,4'-イソプロピリデンビス[2-フルオロフェノール]、シクロヘキシリデンビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-メチレンビス[2,6-ジフルオロフェノール]、4,4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス

[2,6-ジフルオロフェノール]、2,6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,6-ビス[(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,4-ビス[(3-ヒドロキシ-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-6-メチルフェノール等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、上記と同様のものが挙げられる。

【0101】好適に用いられる溶解阻止剤の例としては、3,3',5,5'-テトラフルオロ[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール-4,4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル、ビス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2,2-ビス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ))プロパン、2,2-ビス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、4,4'-ビス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4'-ビス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4'-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4'-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4'-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4'-ビス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4'-ビス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、トリス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブ

トキシカルボニルオキシメチルフェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、1,1,2-トリス(4'-(2'-エトトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(2'-エトトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(tert-ブトキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)エタン、2-トリフルオロメチルベンゼンカルボン酸 1,1-*t*-ブチルエステル、2-トリフルオロメチルシクロヘキサニルカルボン酸-*t*-ブチルエステル、デカヒドロナフタレン-2,6-ジカルボン酸-*t*-ブチルエステル、コール酸-*t*-ブチルエステル、デオキシコール酸-*t*-ブチルエステル、アダマンタンカルボン酸-*t*-ブチルエステル、アダマンタン酢酸-*t*-ブチルエステル、[1,1'-ビスシクロヘキシル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸テトラ-*t*-ブチルエステル]等が挙げられる。

【0102】本発明のレジスト材料中における溶解阻止剤の添加量としては、レジスト材料中のベース樹脂100部に対して20部以下、好ましくは15部以下である。20部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

【0103】また、本発明のレジスト材料で使用する塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載)。

【0104】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホン基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、特に脂肪族アミンが好適に用いられる。

【0105】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-ブ

ロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N,N*-ジメチルメチレンジアミン、*N,N*-ジメチルエチレンジアミン、*N,N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルメチレンジアミン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

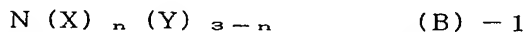
【0106】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体(例えばアニリン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-プロピルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、*N,N*-ジメチルトルイジン等)、ジフェニル(*p*-トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体(例えばピロール、2*H*-ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、2,5-ジメチルピロール、*N*-メチルピロール等)、オキサゾール誘導体(例えばオキサゾール、イソオキサゾール等)、チアゾール誘導体(例えばチアゾール、イソチアゾール等)、イミダゾール誘導体(例えばイミダ

ゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体(例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等)、ピロリジン誘導体(例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0107】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン)等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリエチルプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリ

ン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0108】更に、下記一般式(B)-1で示される塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を添加することもできる。



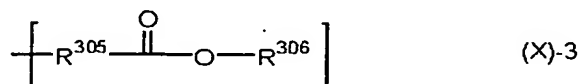
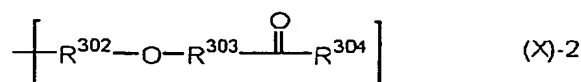
式中、n=1, 2又は3である。側鎖Xは同一でも異なってもよく、下記一般式(X)-1~(X)-3で表すことができる。側鎖Yは同一又は異種の、水素原子、又は直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。また、X同士が結合して環を形成してもよい。

【0109】ここで、R³⁰⁰、R³⁰²、R³⁰⁶は炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、R³⁰¹、R³⁰⁴は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。

【0110】R³⁰³は単結合、炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、R³⁰⁶は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。

【0111】

【化37】



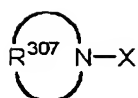
【0112】一般式(B)-1で表される化合物は具体的に下記に例示される。トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4, 1-アザ-15-クラウン-5, 1-アザ-18-クラウン-6、トリス(2-フォルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-ホルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-アセトキシエチル)アミン、トリス(2-プロピオニルオキシエチル)アミン、トリス(2-ブチルオキシエチル)アミン、トリス(2-イソブチルオキシエチル)アミン、トリス(2-パレリルオキシエチル)アミン、トリス(2-ピパロイルオキシエチル)アミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(アセトキシアセトキシ)エチルアミン、トリス(2-メトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス[2-(2-オキソプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2-(メトキシカルボニルメチル)オキシエチル]アミン、トリス[2-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス[2-(シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス(2-メトキシカルボニルエチル)アミン、トリス(2-エトキシカルボニルエチル)アミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-アセトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-

[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(4-ヒドロキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(4-ホルミルオキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(2-ホルミルオキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-メトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-メトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチル]アミン、N-メチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-エチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-メチルビス(2-ピパロイルオキシエチル)アミン、N-エチルビス[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、N-エチルビス[2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、トリス(メトキシカルボニルメチル)アミン、トリス(エトキシカルボニルメチル)アミン、N-ブチルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、N-ヘキシルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、 β -(ジエチルアミノ)- δ -バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

【0113】更に、下記一般式(B)-2に示される環状構造を持つ塩基性化合物の1種あるいは2種以上を添加することもできる。

【0114】

【化38】



(B)-2

(式中、Xは前述の通り、 R^{307} は炭素数2~20の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基、スルフィドを1個あるいは複数個含んでもよい。)

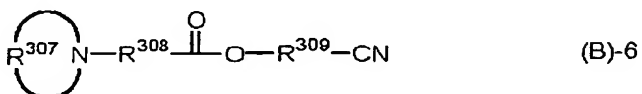
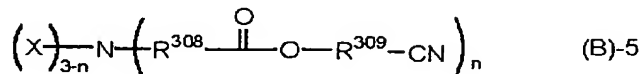
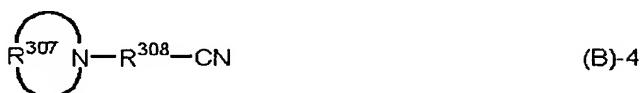
【0115】式(B)-2として具体的には、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピロリジン、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(メトキシメトキシ)エチル]モルホリン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピロリジン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピペリジン、4-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]モルホリン、酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、酢酸2-ピペリジノエチル、酢酸2-モルホリノエチル、ギ酸2-(1-ピロリジニル)エチル、プロピオン酸2-ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸2-モルホリノエチル、メトキシ酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、4-[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、1-[2-(1-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(2-メトキシエトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3-ピペリジノプロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸メチル、3-(チオモルホリノ)プロピオン酸メチル、2-メチル-3-(1*

*-ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸エチル、3-ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-ヒドロキシエチル、3-モルホリノプロピオン酸2-アセトキシエチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-オキシテトラヒドロフラン-3-イル、3-モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリル、3-ピペリジノプロピオン酸グリシジル、3-モルホリノプロピオン酸2-メトキシエチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-(2-メトキシエトキシ)エチル、3-モルホリノプロピオン酸ブチル、3-ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、 α -(1-ピロリジニル)メチル- γ -ブチロラクトン、 β -ピペリジノ- γ -ブチロラクトン、 β -モルホリノ- δ -バレロラクトン、1-ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1-ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸2-メトキシエチルで挙げることができる。

【0116】更に、一般式(B)-3~(B)-6で表されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することができる。

【0117】

【化39】



(式中、X、 R^{307} 、nは前述の通り、 R^{308} 、 R^{309} は同一又は異種の炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基である。)

【0118】シアノ基を含む塩基は、具体的には3-(ジエチルアミノ)プロピオニトリル、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N、N-ビス(2-ホルミル

オキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N、N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N、N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-

シアノエチル) - 3-アミノプロピオン酸メチル、N-
(2-シアノエチル) - N-エチル-3-アミノプロピ
オノニトリル、N- (2-シアノエチル) - N- (2-
ヒドロキシエチル) - 3-アミノプロピオノニトリル、
N- (2-アセトキシエチル) - N- (2-シアノエチ
ル) - 3-アミノプロピオノニトリル、N- (2-シア
ノエチル) - N- (2-ホルミルオキシエチル) - 3-
アミノプロピオノニトリル、N- (2-シアノエチル)
- N- (2-メトキシエチル) - 3-アミノプロピオノ
ニトリル、N- (2-シアノエチル) - N- [2- (メ
トキシメトキシ) エチル] - 3-アミノプロピオノニ
トリル、N- (2-シアノエチル) - N- (3-ヒドロキ
シ-1-プロピル) - 3-アミノプロピオノニトリル、
N- (3-アセトキシ-1-プロピル) - N- (2-シ
アノエチル) - 3-アミノプロピオノニトリル、N-
(2-シアノエチル) - N- (3-ホルミルオキシ-1
-プロピル) - 3-アミノプロピオノニトリル、N-
(2-シアノエチル) - N-テトラヒドロフルフリル-
3-アミノプロピオノニトリル、N、N-ビス (2-シ
アノエチル) - 3-アミノプロピオノニトリル、ジエチ
ルアミノアセトニトリル、N、N-ビス (2-ヒドロキ
シエチル) アミノアセトニトリル、N、N-ビス (2-
アセトキシエチル) アミノアセトニトリル、N、N-ビ
ス (2-ホルミルオキシエチル) アミノアセトニトリ
ル、N、N-ビス (2-メトキシエチル) アミノアセト
ニトリル、N、N-ビス [2- (メトキシメトキシ) エ
チル] アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-
(2-メトキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸メチ
ル、N-シアノメチル-N- (2-ヒドロキシエチル)
- 3-アミノプロピオン酸メチル、N- (2-アセトキ
シエチル) - N-シアノメチル-3-アミノプロピオン
酸メチル、N-シアノメチル-N- (2-ヒドロキシエ
チル) アミノアセトニトリル、N- (2-アセトキシエ
チル) - N- (シアノメチル) アミノアセトニトリル、
N-シアノメチル-N- (2-ホルミルオキシエチル)
アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N- (2-
メトキシエチル) アミノアセトニトリル、N-シアノメ
チル-N- [2- (メトキシメトキシ) エチル] アミノ
アセトニトリル、N- (シアノメチル) - N- (3-ヒ
ドロキシ-1-プロピル) アミノアセトニトリル、N-
(3-アセトキシ-1-プロピル) - N- (シアノメチ
ル) アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-
(3-ホルミルオキシ-1-プロピル) アミノアセトニ
トリル、N、N-ビス (シアノメチル) アミノアセトニ
トリル、1-ピロリジンプロピオノニトリル、1-ピペ
リジンプロピオノニトリル、4-モルホリンプロピオノ
ニトリル、1-ピロリジンアセトニトリル、1-ピペリ
ジンアセトニトリル、4-モルホリンアセトニトリル、
3-ジエチルアミノプロピオン酸シアノメチル、N、N
-ビス (2-ヒドロキシエチル) - 3-アミノプロピオ

ン酸シアノメチル、N、N-ビス (2-アセトキシエチ
ル) - 3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N、N-
ビス (2-ホルミルオキシエチル) - 3-アミノプロピ
オン酸シアノメチル、N、N-ビス (2-メトキシエチ
ル) - 3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N、N-
ビス [2- (メトキシメトキシ) エチル] - 3-アミノ
プロピオン酸シアノメチル、3-ジエチルアミノプロピ
オン酸 (2-シアノエチル)、N、N-ビス (2-ヒド
ロキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸 (2-シアノ
エチル)、N、N-ビス (2-アセトキシエチル) - 3-
アミノプロピオン酸 (2-シアノエチル)、N、N-
ビス (2-ホルミルオキシエチル) - 3-アミノプロピ
オン酸 (2-シアノエチル)、N、N-ビス (2-メト
キシエチル) - 3-アミノプロピオン酸 (2-シアノエ
チル)、N、N-ビス [2- (メトキシメトキシ) エチ
ル] - 3-アミノプロピオン酸 (2-シアノエチル)、
1-ピロリジンプロピオン酸シアノメチル、1-ピペリ
ジンプロピオン酸シアノメチル、4-モルホリンプロピ
オン酸シアノメチル、1-ピロリジンプロピオン酸 (2-
シアノエチル)、1-ピペリジンプロピオン酸 (2-
シアノエチル)、4-モルホリンプロピオン酸 (2-シ
アノエチル) が例示される。

【0119】なお、本発明塩基性化合物の配合量は全ベ
ース樹脂100部に対して0.001~2部、特に0.
01~1部が好適である。配合量が0.001部より少
ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下し
ずる場合がある。

【0120】本発明のレジスト材料には、上記成分以外
に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されて
いる界面活性剤を添加することができる。なお、任意成
分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量と
することができる。

【0121】ここで、界面活性剤としては非イオン性の
ものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチ
レンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフル
オロアルキルアミノオキサイド、含フッ素オルガノシロ
キサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「F
C-430」、「FC-431」(いずれも住友スリー
エム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S-1
45」、「S-381」、「S-383」(いずれも旭
硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS
-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業
(株)製)、メガファック「F-8151」、「F-1
71」、「F-172」、「F-173」、「F-17
7」(いずれも大日本インキ工業(株)製)、「X-7
0-092」、「X-70-093」(いずれも信越化
学工業(株)製)等を挙げることができる。好ましく
は、フロラード「FC-430」(住友スリーエム
(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業
(株)製)が挙げられる。

【0122】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板上にスピニング等の手法で膜厚が0.1~1.0 μ mとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~200℃、10秒~10分間、好ましくは80~150℃、30秒~5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にカザし、波長300nm以下の遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/cm²程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150℃、10秒~5分間、好ましくは80~130℃、30秒~3分間ポストエクスポージャーベーク(PEB)する。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒~3分間、好ましくは30秒~2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254~120nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、特に193nmのArF、157nmのF₂、146nmのKr₂、134nmのKrAr、121nmのAr₂などのエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0123】図1は、露光、PEB、現像によって珪素含有レジストパターンを形成し、酸素ガスエッチングによって下地の有機膜パターンを形成し、ドライエッチングによって被加工膜の加工を行う方法を示す。ここで、図1(A)において、1は下地基板、2は被加工基板(SiO₂、SiN等)、3は有機膜(ノボラック、ポリヒドロキシスチレン等)、4は本発明に係る珪素含有高分子化合物を含むレジスト材料によるレジスト層であり、図1(B)に示したように、このレジスト層の所用部分を露光5し、更に図1(C)に示したようにPEB、現像を行って露光領域を除去し、更に図1(D)に示したように酸素プラズマエッチング、図1(E)に示したように被加工基板エッチング(CF系ガス)を行って、パターン形成することができる。

【0124】ここで、酸素ガスエッチングは酸素ガスを主成分とした反応性プラズマエッチングであり、高いアスペクト比で下地の有機膜を加工することができる。酸

素ガスの他にオーバーエッチングによるT-トップ形状を防止するために、側壁保護を目的とするSO₂やN₂ガスを添加してもよい。また、現像後のレジストのスカムを除去し、ラインエッジを滑らかにしてラフネスを防止するために、酸素ガスエッチングを行う前に、短時間のフロン系ガスでエッチングすることも可能である。次に、被加工膜のドライエッチング加工は、被加工膜がSiO₂やSi₃N₄であれば、フロン系のガスを主成分としたエッチングを行う。フロン系ガスはCF₄、CHF₃、CF₂F₂、C₂F₆、C₃F₈、C₄F₁₀、C₅F₁₂などが挙げられる。この時は被加工膜のドライエッチングと同時に、珪素含有レジスト膜を剥離することが可能である。被加工膜がポリシリコン、タングステンシリサイド、TiN/Alなどの場合は、塩素、臭素ガスを主成分としたエッチングを行う。

【0125】本発明の珪素含有レジストは、塩素、臭素ガスを主成分としたエッチングに対して優れた耐性を示し、単層レジストと同じ加工方法を用いることもできる。

【0126】図2は、これを示すもので、図2(A)において、1は下地基板、6は被加工基板、4は上記したレジスト層であり、図2(B)、(C)に示したように、露光5及びPEB、現像を行った後、図2(D)に示したように被加工基板エッチング(CI系ガス)を行うことができるもので、このように被加工膜直上に本発明の珪素含有レジスト膜をパターン形成し、塩素、臭素ガスを主成分としたエッチングで被加工膜の加工を行うことができる。

【0127】

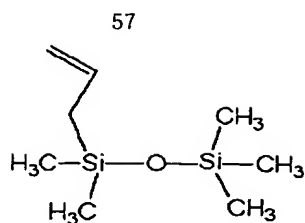
【発明の効果】本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、300nm以下の波長における感度、解像性、酸素プラズマエッチング耐性に優れている。従って、本発明の高分子化合物及びレジスト材料は、これらの特性より、特に優れた2層レジスト用の材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0128】

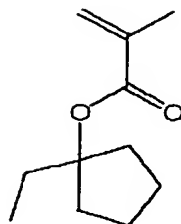
【実施例】以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。なお、下記合成例でモノマー1~5としては、以下の通りである。

【0129】

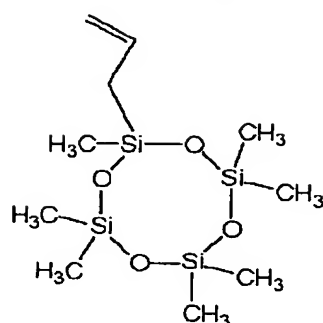
【化40】



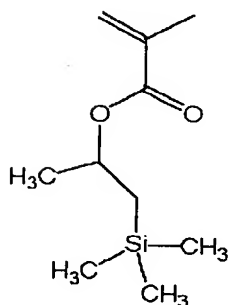
モノマー 1



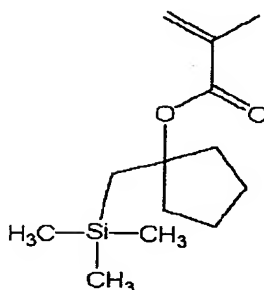
モノマー 2



モノマー 3



モノマー 4



モノマー 5

【0130】(1) 珪素含有ポリマーの合成例

【合成例1】500mLのフラスコに無水マレイン酸98g、モノマー1を94g、モノマー2を182g、溶媒としてテトラヒドロフランを60g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70°C まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を10g加え、 55°C まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液にアセトン70mLを加えて希釈後、イソプロピルアルコール10L溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、 40°C で減圧乾燥し、白色重合体155gを得た。

【0131】得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

無水マレイン酸：モノマー1：モノマー2=40.1：19.8：40.1

重量平均分子量(Mw)=12,300

分子量分布(Mw/Mn)=2.2

これを(ポリマー1)とする。

【0132】【合成例2】500mLのフラスコにN-メチルマレイミド111g、モノマー1を94g、モノマー2を182g、溶媒としてテトラヒドロフランを60g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70°C まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を10g加え、5

5°C まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液にアセトン70mLを加えて希釈後、イソプロピルアルコール10L溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、 40°C で減圧乾燥し、白色重合体178gを得た。

【0133】得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

N-メチルマレイミド：モノマー1：モノマー2=40.1：19.8：40.1

重量平均分子量(Mw)=13,700

分子量分布(Mw/Mn)=1.9

これを(ポリマー2)とする。

【0134】【合成例3】500mLのフラスコに無水マレイン酸98g、モノマー1を94g、モノマー4を200g、溶媒としてテトラヒドロフランを60g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70°C まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を10g加え、 55°C まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液にアセトン70mLを加えて希釈後、イソプロピルアルコール10L溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、 40°C で減圧乾燥し、白色重合体188gを得た。

【0135】得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

30

40

50

無水マレイン酸：モノマー1：モノマー4＝38.5：19.7：41.8

重量平均分子量 (Mw)＝10,700

分子量分布 (Mw/Mn)＝1.8

これを(ポリマー3)とする。

【0136】[合成例4] 500mLのフラスコにN-メチルマレイミド111g、モノマー1を94g、モノマー4を200g、溶媒としてテトラヒドロフランを60g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を10g加え、55℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液にアセトン70mLを加えて希釈後、イソプロピルアルコール10L溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、40℃で減圧乾燥し、白色重合体182gを得た。

【0137】得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

N-メチルマレイミド：モノマー1：モノマー4＝41.5：18.2：40.3

重量平均分子量 (Mw)＝11,600

分子量分布 (Mw/Mn)＝1.7

これを(ポリマー4)とする。

【0138】[合成例5] 500mLのフラスコに無水マレイン酸196g、モノマー3を106g、モノマー4を200g、溶媒としてテトラヒドロフランを60g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を10g加え、55℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液にアセトン70mLを加えて希釈後、イソプロピルアルコール10L溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、40℃で減圧乾燥し、白色重合体197gを得た。

【0139】得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

無水マレイン酸：モノマー1：モノマー4＝60.7：9.9：29.4

重量平均分子量 (Mw)＝9,800

分子量分布 (Mw/Mn)＝1.8

これを(ポリマー5)とする。

【0140】[合成例6] 500mLのフラスコにジフルオロ無水マレイン酸266g、モノマー3を106g、モノマー4を200g、溶媒としてテトラヒドロフランを60g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を10g加え、55℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液にアセトン70mLを加えて希釈後、イソプロピルアルコール10L溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、40℃で減圧乾燥し、白色重合体203gを得た。

【0141】得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

ジフルオロ無水マレイン酸：モノマー1：モノマー4＝60.7：9.9：29.4

重量平均分子量 (Mw)＝12,900

分子量分布 (Mw/Mn)＝1.7

これを(ポリマー6)とする。

【0142】[合成例7] 500mLのフラスコに無水マレイン酸196g、モノマー3を106g、モノマー5を226g、溶媒としてテトラヒドロフランを60g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を10g加え、55℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液にアセトン70mLを加えて希釈後、イソプロピルアルコール10L溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、40℃で減圧乾燥し、白色重合体190gを得た。

【0143】得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

無水マレイン酸：モノマー1：モノマー5＝58.6：10.2：31.2

重量平均分子量 (Mw)＝9,200

分子量分布 (Mw/Mn)＝2.0

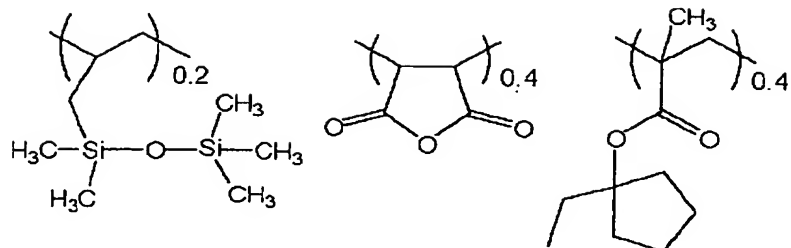
これを(ポリマー7)とする。

【0144】

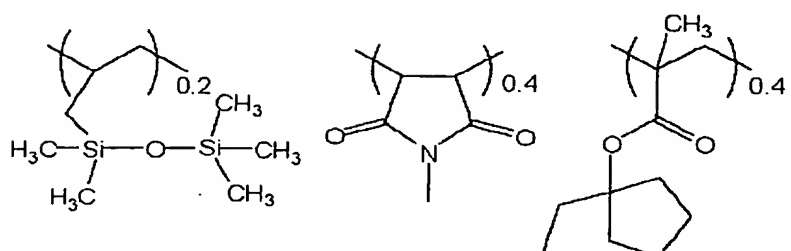
【化41】

61

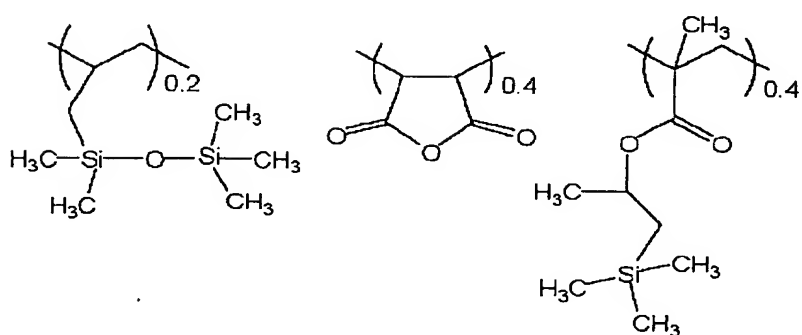
62



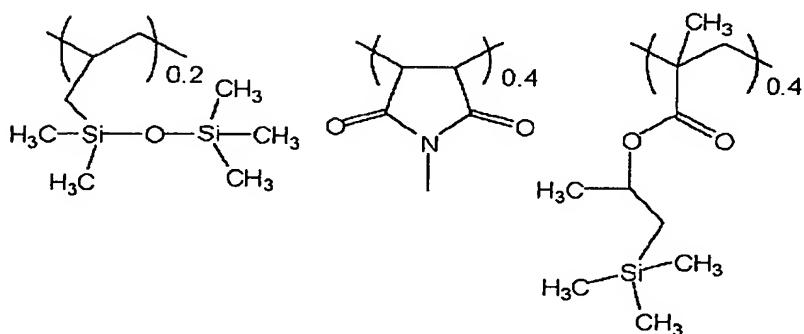
ポリマー 1



ポリマー 2



ポリマー 3



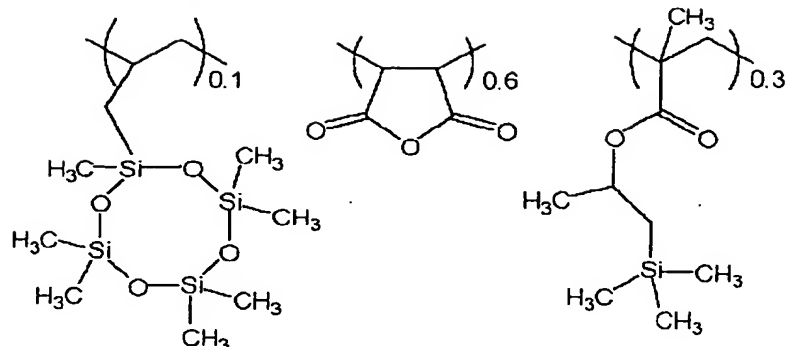
ポリマー 4

【0145】

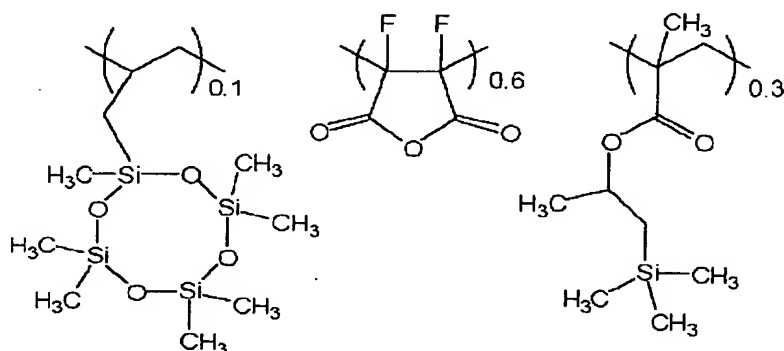
【化42】

63

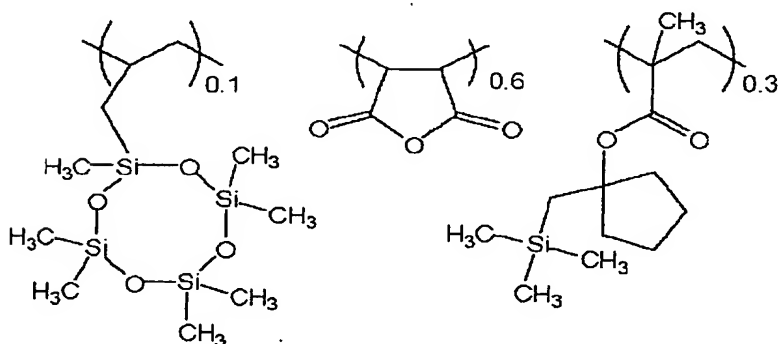
64



ポリマー 5



ポリマー 6



ポリマー 7

【0146】[ポリマー合成比較例1] メタクリル酸トリス(トリメチルシリル)シリルエチルとメタクリル酸5-オキソ-オキサトリシクロ[4.2.1]

0^{3.7}]ノナン-2-イル共重合体(7:3)の合成
ポリマー合成例1のメタクリル酸1,4,4-トリメチル-4-シラシクロヘキシルをメタクリル酸トリス(トリメチルシリル)シリルエチルに変えて同様の方法で合成を行った。光散乱法により重量平均分子量が11,000g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.65の重合体であることが確認できた。更に、¹HNMRを測定することにより、ポリマー中に7:3で含まれていることが確認できた。

【0147】[ポリマー合成比較例2] メタクリル酸3-[トリス(トリメチルシリロキシ)シリル]プロピルとメタクリル酸t-ブチルエステルとメタクリル酸5-オキソ-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3.7}]ノナン-2-イル共重合体(2:5:3)の合成

ポリマー合成例1のメタクリル酸1,4,4-トリメチル-4-シラシクロヘキシルをメタクリル酸3-[トリス(トリメチルシリロキシ)シリル]プロピルとメタクリル酸t-ブチルエステルに変えて同様の方法で合成を行った。光散乱法により重量平均分子量が13,000g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.78の重合体であることが確認できた。更に、¹HNMRを測定することにより、ポリマー中に2:5:3で含まれていることが確認できた。

【0148】(2)ドライエッチング試験

合成例1~7、比較合成例1,2で得られたポリマー1gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート5gに十分に溶解させ、0.1μmのフィルターで濾過して、ポリマー溶液を作製した。ポリマー溶液をスピコーティングでシリコンウエハーに塗布して、100℃で90秒間バークして500nm厚みのポリマー膜を作製した。次にポリマー膜を作製したウエハーを下記2

40

50

つの条件でドライエッチングを行い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差を求めた。

【0149】(1) O_2 ガスでのエッチング試験
東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後のレジストの膜厚差を求めた。エッチング条件は下記に示す通りである。

【0150】

【表1】

チャンバー圧力	60Pa
RFパワー	600W
Arガス流量	40ml/min
O_2 ガス流量	60ml/min
ギャップ	9mm
時間	60sec

【0151】(2) Cl_2/BCl_3 系ガスでのエッチング試験

10

日電アネルバ株式会社製ドライエッチング装置L-507D-Lを用い、エッチング前後のポリマーの膜厚差を求めた。エッチング条件は下記に示す通りである。

【0152】

【表2】

チャンバー圧力	40Pa
RFパワー	300W
ギャップ	9mm
Cl_2 ガス流量	30ml/min
BCl_3 ガス流量	30ml/min
CHF_3 ガス流量	100ml/min
O_2 ガス流量	2ml/min
時間	60sec

【0153】エッチング試験結果を表3に示す。

【表3】

ポリマー名	O_2 ガスエッチング速度 (nm/min)	Cl_2/BCl_3 系 ガスエッチング速度 (nm/min)
ポリマー1	345	250
ポリマー2	350	224
ポリマー3	250	289
ポリマー4	254	267
ポリマー5	155	220
ポリマー6	167	230
ポリマー7	153	205
比較例ポリマー1	580	380
比較例ポリマー2	620	420

【0154】(3) レジスト評価例

ポリマー1-7で示されるシリコンポリマー、PAG1, 2で示される酸発生剤、DRI1, 2で示される溶解阻止剤をFC-430(住友スリーエム(株)製)0.01重量%を含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)溶媒1,000重量部に表2に示す組成で十分に溶解させ、0.1 μ mのテフロン(登録商標)製のフィルターを濾過することによってレジスト液をそれぞれ調製した。

【0155】シリコンウエハーに下層ノボラック系レジスト材料としてOFPR-800(東京応化工業(株)製)を塗布し、300℃で5分間加熱し、硬化させて0.5 μ mの厚みにした。その上にブリューワーサイエンス社製反射防止膜(DUV-30)をスピンコートして100℃, 30秒, 200℃, 60秒ベークして55nmの厚みにした。

30

【0156】次にレジスト液を上記のDUV-30/ノボラックレジスト上へスピンコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークして0.2 μ mの厚さにした。これをKrFエキシマレーザーステッパ(ニコン社製, NA0.60)を用いて露光し、100℃で90秒間ベーク(PEB)し、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)で30秒間現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表4に示す。

40

評価方法: 0.25 μ mのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量(=感度)として、この露光量において分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。

【0157】

【表4】

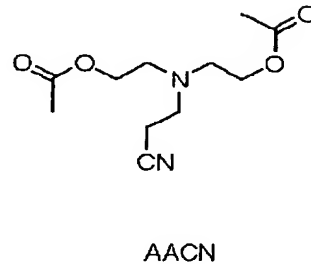
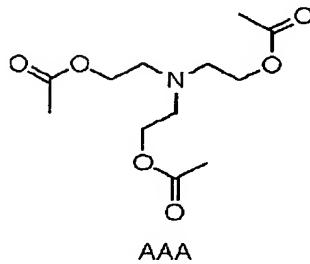
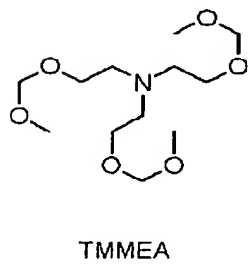
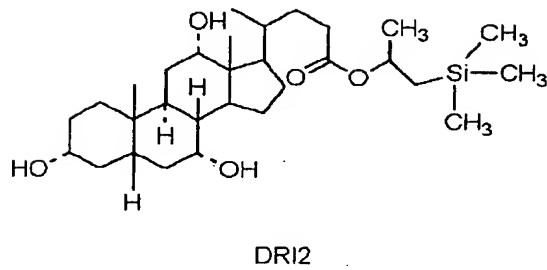
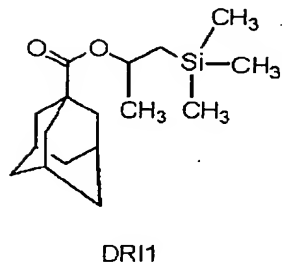
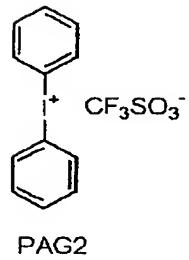
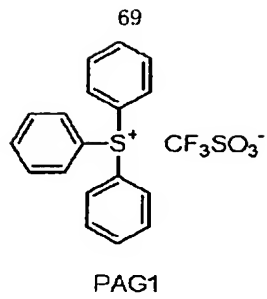
67

68

ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶解 阻止剤 (重量部)	溶剤 (重量部)	感度 (mJ/ cm ²)	解像度 (μm)
Polymer1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	26	0.16
Polymer2 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	20	0.17
Polymer3 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	24	0.18
Polymer4 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	28	0.18
Polymer1 (100)	PAG2 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	16	0.18
Polymer1 (100)	PAG1 (2)	TMMEA (0.2)	—	PGMEA (1,000)	28	0.16
Polymer1 (100)	PAG1 (2)	AAA (0.2)	—	PGMEA (1,000)	33	0.16
Polymer1 (100)	PAG1 (2)	AACN (0.2)	—	PGMEA (1,000)	36	0.16
Polymer1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	DR11	PGMEA (1,000)	22	0.17
Polymer1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	DR12	PGMEA (1,000)	22	0.17

【0158】

【化43】



【図面の簡単な説明】

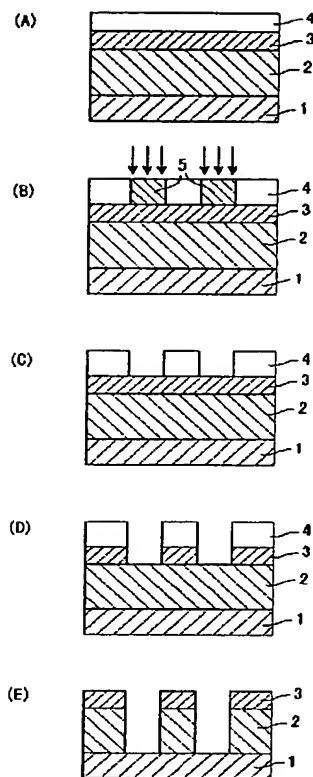
【図1】酸素エッチングを用いた加工プロセスの説明図である。

【図2】塩素系エッチングを用いた加工プロセスの説明図である。

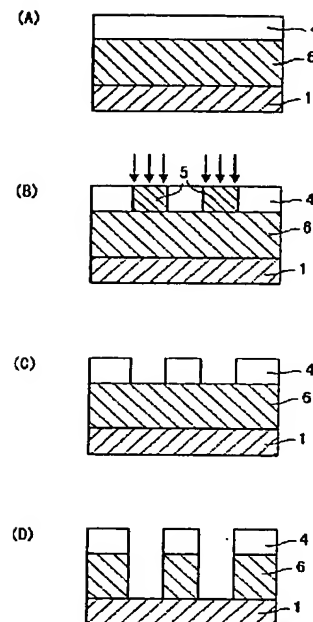
【符号の説明】

- 1 下地基板
- 2 被加工基板
- 3 有機膜
- 4 レジスト層
- 5 露光
- 6 被加工基板

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C O 8 F 222/06

C O 8 F 222/06

222/40

222/40

232/00

232/00

234/00

234/00

C O 8 K 5/00

C O 8 K 5/00

5/16

5/16

C O 8 L 43/04

C O 8 L 43/04

G O 3 F 7/039

6 0 1

G O 3 F 7/039

6 0 1

H O 1 L 21/027

H O 1 L 21/30

5 0 2 R

(72) 発明者 石原 俊信

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 久保田 透

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 殿村 洋一

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA09 AA10

AB16 AC04 AC08 AD03 BE00

BE10 BG00 CB07 CB08 CB10

CB14 CB17 CB41 CC20 FA17

FA29 FA41

4J002 BC121 BD021 BD121 BD151

BE041 BG021 BG091 BH021

BJ001 BK001 BQ001 DF008

ED057 EH147 EJ037 EL067

EN008 ER006 ES016 EU008

EU028 EU048 EU118 EU228

EV017 EV026 EV216 EV236

EV296 FD206 FD207 FD208

GP03

4J100 AB07S AC02R AC22R AC26R

AE01S AK32Q AL02S AL34R

AL44R AL44S AM07R AP16P

AR09S AR11S AR31Q AR32Q

AR36Q BA02P BA02S BA03Q

BA03S BA05S BA06S BA11Q

BA15Q BA15S BA22S BA72S

BA80P BA80S BA81P BA81S

BB07Q BC03Q BC03S BC04S

BC07S BC08S BC09S BC22S

BC23S BC43S BC45S BC51S

BC53S BC60S CA03 CA06

JA38